

JP62081405

Biblio

Page 1



## PREPARATION OF CATALYST FOR POLYMERIZATION OF alpha-OLEFIN

Patent Number: JP62081405  
 Publication date: 1987-04-14  
 Inventor(s): YANO TAKEFUMI; others: 02  
 Applicant(s): UBE IND LTD  
 Requested Patent: ☐ JP62081405  
 Application Number: JP19850220235 19851004  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C08F10/00; C08F4/64  
 EC Classification:  
 Equivalents: JP1978081C, JP7000658B

### Abstract

**PURPOSE:** To obtain the titled catalyst of a high polymerization activity, by contacting a specified solid catalyst component with an organoaluminum compound and a silicon compound.

**CONSTITUTION:** A solid reaction product is obtained by reacting a titanium tetrahalide (e.g.,  $\text{TiCl}_4$ ) and an aromatic polycarboxylic acid ester (e.g., monomethyl phthalate) with a carrier obtained by reacting a Grignard compound (e.g., methylmagnesium chloride) with a reaction product between a magnesium halide (e.g.,  $\text{AlCl}_3$ ) and a silicon compound of formula I (wherein  $\text{R}^{2-3}$  are each a hydrocarbon group). The obtained solid is reacted with a titanium tetrahalide to obtain a solid catalyst component (A). Component A is contacted with an organoaluminum compound (B) of formula II (wherein  $\text{R}^{1-1}$  is a 1-8C alkyl) and a silicon compound (C) of formula I at 20 deg.C or below for 5sec-60min in the presence (absence) of an inert organic solvent.

Data supplied from the **esp@cenet** database - 12

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-81405

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和62年(1987)4月14日

C 08 F 10/00  
4/64

MFG

A-7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 α-オレフィン重合用触媒の調製法

⑦ 特 願 昭60-220235

⑧ 出 願 昭60(1985)10月4日

⑦ 発 明 者 矢 野 武 文 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

⑦ 発 明 者 井 上 篤 司 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

⑦ 発 明 者 田 村 雅 範 市原市五井南海岸8番の1 宇部興産株式会社千葉研究所内

⑦ 出 願 人 宇部興産株式会社 宇部市西本町1丁目12番32号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

α-オレフィン重合用触媒の調製法

## 2. 特許請求の範囲

(a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び芳香族多価カルボン酸エステルを必須構成成分とする固体触媒成分、

(b) 式  $A \& R^1_3$ (式中、 $R^1$  は炭素数1~8のアルキル基である。

) で表される有機アルミニウム化合物、及び

(c) 式  $R^2_n Si(OR^3)_{4-n}$ (式中、 $R^2$  及び  $R^3$  は炭化水素基である。) で表される珪素化合物を、予め20℃以下の温度で接触させることを特徴とするα-オレフィン重合用触媒の調製法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はα-オレフィン重合触媒を構成する各成分を重合反応前に接触させて、重合活性が著しく高いα-オレフィン重合触媒を調製する方法に

関する。

(従来の技術及びその問題点)

特開昭57-63310号公報には、チタン、マグネシウム、ハロゲン及び芳香族多価カルボン酸エステルを必須構成成分とする固体触媒成分、有機アルミニウム化合物、及び珪素化合物から得られる触媒を使用して、α-オレフィンを重合する方法が開示されている。上記公報に記載の触媒は重合時に分子量調節剤として使用される水素の存在下に比較的高い重合活性を示す。しかし、得られるα-オレフィン重合体から触媒残渣を除去する工程を省略するためには、重合活性をより高い触媒の開発が要望されている。

(本発明の要旨)

本発明は上記要望を満足する方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、

(a) チタン、マグネシウム、ハロゲン及び芳香族多価カルボン酸エステルを必須構成成分とする固体触媒成分、

(b) 式  $A \cdot R^1_3$

(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である。)

) で表される有機アルミニウム化合物、及び

(c) 式  $R^2_n Si(OR^3)_{4-n}$

(式中、 $R^2$  及び  $R^3$  は炭化水素基である。) で表される珪素化合物を、予め 20℃ 以下の温度で接触させることを特徴とする  $\alpha$ -オレフィン重合用触媒の調製法である。

固体触媒成分 (a) は、公知の方法に従って調製することができる。例えば、ハロゲン化マグネシウム、ハロゲン化チタン及び芳香族多価カルボン酸エステルを共粉砕する方法、有機マグネシウム化合物とハロゲン化アルミニウム又はハロゲン化珪素との反応生成物を芳香族多価カルボン酸エステルの存在下にハロゲン化チタンと接触させる方法によって調製することができる。

本発明においては固体触媒成分として、ハロゲン化アルミニウムと

式  $R^2_n Si(OR^3)_{4-n}$  [II]

(式中、 $R^2$  及び  $R^3$  は炭化水素基である。) で

表される珪素化合物との反応生成物にグリニャール化合物を反応させ、得られる担体を、四ハロゲン化チタン及び芳香族多価カルボン酸エステルと反応させ、得られる反応固体を再度四ハロゲン化チタンと反応させて得られる固体触媒成分を使用することが、触媒当たりのポリマー生産量の点から好ましい。

ハロゲン化アルミニウムの具体例としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム及び沃化アルミニウムが挙げられる。

式 [II] において、 $R^2$  及び  $R^3$  で示される炭化水素基の例としては、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、フェニル基及びベンジル基が挙げられる。珪素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、テトライソペンチオキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ- $n$ -ブトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソペンチオキシシラン、 $n$ -ブチル

トリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、フェニルトリイソブトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン及びベンジルトリブトキシシランが挙げられる。

反応に供するハロゲン化アルミニウムの割合は、珪素化合物 1 モル当たり、0.1 ~ 1.0 モル、特に 0.3 ~ 2 モルであることが好ましい。

ハロゲン化アルミニウムと珪素化合物との反応は、通常、両化合物を不活性有機溶媒中で、-50 ~ 100℃ の範囲の温度で 0.1 ~ 2 時間攪拌することによって行われる。反応生成物は不活性有機溶媒溶液としてグリニャール化合物との反応に供される。

グリニャール化合物の具体例としては、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、 $n$ -ブチルマグネシウムクロライド、

$n$ -ヘキシルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムプロマイド、メチルマグネシウムアイオダイドが挙げられる。グリニャール化合物の使用量は、反応生成物の調製に使用されたハロゲン化アルミニウム 1 モル当たり、0.05 ~ 4 モル、特に 1 ~ 3 モルであることが好ましい。

反応生成物とグリニャール化合物とを反応させる方法については特に制限はないが、反応生成物の不活性有機溶媒溶液に、グリニャール化合物のエーテル溶液を徐々に添加することにより、又はこれとは逆の順序で添加することによって行うのが便利である。反応温度は通常 -50 ~ 100℃、好ましくは -20 ~ 25℃ である。反応時間については特に制限はないが、通常 5 分以上である。反応の進行に伴って担体が析出してくる。

四ハロゲン化チタンの具体例としては、四塩化チタン、四沃化チタン及び四臭化チタンが挙げられる。四ハロゲン化チタンの使用量は、担体の調製時に使用されたグリニャール化合物 1 モル当たり、1 モル以上、特に 2 ~ 100 モルであること

が好ましい。

芳香族多価カルボン酸エステルとしては、芳香族多価カルボン酸のモノエステル及びジエステルを使用することができる。その例としては、フタル酸モノメチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸メチルエチル、フタル酸ジイソプロピル、フタル酸モノイソブチル、フタル酸ジヘブチル、フタル酸ジヘキシルが挙げられる。芳香族多価カルボン酸エステルの使用量は、担体1g当たり0.1～10ミリモルであることが好ましい。

担体を四ハロゲン化チタン及び芳香族多価カルボン酸エステルと反応させる方法としては、例えば、(1) 担体の不活性有機溶媒スラリーに四ハロゲン化チタン、ついで芳香族多価カルボン酸エステルを加えて反応させる方法、(2) 担体の不活性有機溶媒スラリーに芳香族多価カルボン酸エステル、ついで四ハロゲン化チタンを加えて反応させる方法、(3) 上記スラリーに四ハロゲン化チタン及び芳香族多価カルボン酸エステルを同時

に加えて反応させる方法を採用することができ、中でも上記(1)の方法が好ましい。上記(1)の方法において、担体を四ハロゲン化チタンを接触させ、ついで接触固体を分離洗浄し、この後、接触固体を芳香族多価カルボン酸エステルと反応させることもできる。

反応温度は0～200℃で、特に5～150℃であることが好ましく、反応時間については特に制限はなく、通常5分以上である。

こうして得られる反応固体を再度四ハロゲン化チタンと反応させることにより固体触媒成分が得られる。四ハロゲン化チタンの使用量、接触温度、接触時間などの条件は反応固体調製時のそれらと同じである。

式〔II〕で表される有機アルミニウム化合物(b)の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムが挙げられる。有機アルミニウム化合物の使用量は、通常、固体触媒成分中のチタン

7

8

1グラム原子当たり1～1000モルである。

珪素化合物(c)としては、前記した固体触媒成分の調製時に使用されることのある珪素化合物と同じものが使用される。珪素化合物の使用量は、有機アルミニウム化合物1モル当たり通常0.1～0.5モルである。

本発明においては、上記成分(a)、(b)及び(c)の各触媒成分を、重合反応に先立って20℃以下、好ましくは-10～10℃の温度で接触させる。

接触方法については特に制限はなく、不活性有機溶媒の存在下または不存在下に、各成分を任意の順序で混合すればよい。工業的見地からは、各成分を攪拌機を有する混合槽で混合する方法、インラインスクリュウミキサー又はスタティックミキサーで混合する方法などが便利に採用される。接触時間は、接触温度との関係で種々となり、接触温度が高い場合は比較的短くてよく、逆に接触温度が低い場合は比較的長くする必要がある。通常、接触時間は5秒～60分である。本発

明に従って調製された触媒によって重合される $\alpha$ -オレフィンの例としては、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1が挙げられる。また、この触媒は上記 $\alpha$ -オレフィンの混合物あるいは上記 $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの混合物の共重合触媒としても使用することができる。

重合反応は液相又は気相で行うことができる。重合反応を液相で行う場合、不活性有機溶媒を重合溶媒をして使用してもよく、液状の $\alpha$ -オレフィン自体を重合溶媒としてもよい。重合温度は通常30～100℃であり、重合圧力は通常1～80kg/cm<sup>2</sup>である。得られるポリマーの分子量は重合系に水を存在させることによって容易に調節することができる。

本発明による触媒成分の処理または重合時に使用されることのある不活性有機溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘブタンのような脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘブタンのような脂環族炭化水素、ベン

9

10

ゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素が挙げられる。

#### (実施例)

以下に実施例及び比較例を示す。以下において「重合活性」とは、重合反応に使用した固体触媒成分1g当たり、重合時間1時間当たりの重合体収量であり、「HI」とは、生成重合体を沸騰n-ヘプタンで20時間抽出したときの抽出残留分の全重合体に対する重量百分率である。「MI」とは、ASTM D1238に従い、2.16 kg/cm<sup>2</sup>の荷重下に230℃で測定したポリマーの溶融指数である。

#### 実施例1

##### (1) 固体触媒成分の調製

無水塩化アルミニウム15ミリモルのトルエンスラリー40ccにメチルトリエトキシシラン15ミリモルを添加し、25℃で30分間反応させた後、60℃に昇温し1時間さらに反応させた。反応混合物を-10℃に冷却し、n-ブチルマグネシウムクロライド30ミリモルのジソプロピル

エーテル溶液18ccを30分間で反応混合物に加えた後、30℃に昇温し1時間反応させた。析出した担体を濾別しトルエンで洗浄した。得られた担体4.9gのトルエンスラリー30ccに四塩化チタン150ミリモル、ついでフタル酸ジ-n-ヘプチル3.2ミリモルを添加し、90℃で1時間反応させた。反応固体を90℃で濾別し、n-ヘプタン、ついでトルエンで洗浄した。反応固体のトルエンスラリー30ccに四塩化チタン150ミリモルを加え、90℃で1時間反応させた。得られた固体触媒成分を90℃で濾別し、n-ヘプタンで洗浄した後、n-ヘプタン80ccのスラリーとした。固体触媒成分のチタン含有率は3.13重量%であった。

##### (2) 触媒成分の接触

攪拌機付の内容積2ℓのオートクレーブ内に上記固体触媒成分のスラリー（固体触媒成分として6.13mg）を封入したガラスアンブルを取りつけた後、オートクレーブ内の空気を窒素置換した。オートクレーブを-10℃に冷却し、ジメトキシ

1 1

1 2

メチルフェニルシラン0.20ミリモルのn-ヘプタン溶液1.8cc、トリエチルアルミニウム1.20ミリモルのn-ヘプタン溶液2.7cc及びn-ヘプタン100ccをオートクレーブに仕込み、オートクレーブを振盪した。再度オートクレーブを-10℃に冷却し、オートクレーブの攪拌を開始することによってガラスアンブルを破砕した。この後オートクレーブ内容物の温度を30分間7±2℃に保持して、触媒成分の接触を行った。

#### (重 合)

上記オートクレーブに水を0.4 kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力になる迄仕込み、続いて液体プロピレン1200ccを加え、2分間で65℃まで昇温して、プロピレンの重合反応を1時間行った。重合反応終了後、未反応プロピレンを放出し、ガラス破片を取り除き、生成ポリプロピレンを50℃で2時間減圧乾燥して、白色の粉末状ポリプロピレン235gを得た。重合活性は39000、HIは95.2%、MIは8.8g/10分であった。

#### 実施例2及び3

水の圧力を第1表に記載のように変えた以外は実施例1を繰り返した。結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例	水素圧力 (kg/cm <sup>2</sup> ・G)	重合活性	HI	MI
2	0.1	29700	97.2	2.7
3	0.9	40000	93.2	23

#### 比較例1

触媒成分の接触温度を27℃に変えた以外は実施例1と同様の方法を繰り返した。重合活性は23900、HIは95.8%、MIは10g/10分であった。

#### 比較例2

攪拌機付の内容積2ℓのオートクレーブ内に実施例1で得られた固体触媒成分のスラリー（固体触媒成分として6.13mg）を封入したガラスアンブルを取りつけた後、オートクレーブ内の空気を窒素置換した。ついで、室温でジメトキシメチル

- 1 3

1 4

フェニルシラン0.20ミリモルのn-ヘプタン溶液1.8cc、トリエチルアルミニウム1.20ミリモルのn-ヘプタン溶液2.7ccをオートクレープに仕込み、水素を0.4kg/cm<sup>2</sup>・Gの圧力になるまで圧入し、さらに液体プロピレン1200ccを加えた後、充分オートクレープを振盪した。オートクレープ内容物の温度を65℃に昇温し、オートクレープの攪拌を開始することによってガラスアンブルを破砕し、プロピレンの重合反応を同温度で1時間行った。重合活性は29000、HIは92.9%、MIは8.6g/10分であった。

#### 実施例4及び5

重合時間(単位:分)を第2表に記載のように変えた以外は実施例1と同様の方法を繰り返した。結果を第2表に示す。

第 2 表				
実施例	重合時間	重合活性	HI	MI
4	30	42100	95.7	9.1
5	90	37520	95.3	8.6

15

#### 実施例6

触媒成分の接触温度を-5±2℃、接触時間を1時間に変えた以外は実施例1と同様の方法を繰り返した。重合活性は40500、HIは95.4%、MIは8.7g/10分であった。

#### 実施例7

実施例1と同様の方法でプロピレンの重合反応を終了した後、未反応プロピレンを放出し、オートクレープ内を窒素置換し、65℃でエチレンを全圧が18kg/cm<sup>2</sup>になる迄導入し、同温度で10分間エチレンを重合させた。白色のプロピレン/エチレンブロック共重合体277gが得られた。

特許出願人 宇部興産株式会社

16